

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018058

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-194432  
Filing date: 30 June 2004 (30.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    6 月 3 0 日  
Date of Application:

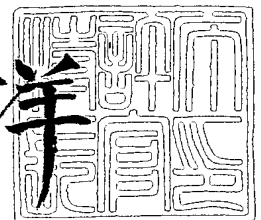
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 9 4 4 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 9 4 4 3 2 ]

出      願      人            日 本 植 生 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 05-24A  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県津山市高尾 5 7 3 番地の 1 日本植生株式会社内  
    【氏名】 林 聡  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県津山市高尾 5 7 3 番地の 1 日本植生株式会社内  
    【氏名】 横山 理英  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000231431  
    【氏名又は名称】 日本植生株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100074273  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 藤本 英夫  
    【電話番号】 06-6352-5169  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 017798  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9704728

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

植物からなる原料に金属塩化物を含む溶液を接触させた後炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 2】**

金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴とする陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 3】**

炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として 2 % ~ 2 5 % 含有させる請求項 1 または 2 に記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 4】**

前記炭化物に水および／または酸を接触させる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 5】**

前記原料の炭化温度が 4 0 0 ℃ ~ 1 0 0 0 ℃ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 6】**

前記金属塩化物が  $\text{CaCl}_2$  または  $\text{BaCl}_2$  である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法により製造してなる陰イオン吸着炭素材料。

**【請求項 8】**

陰イオンを吸着した請求項 7 に記載の陰イオン吸着炭素材料から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させてなる陰イオン吸着炭素材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 陰イオン吸着炭素材料およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

この発明は、硝酸イオンやフッ化物イオンなどの陰イオンを吸着する陰イオン吸着炭素材料およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

重金属、農薬、有機塩素化合物による水質や土壤の汚染は、環境を破壊するものとして問題になっている。これらの有害物質は活性炭やゼオライト等の吸着材で吸着除去することができるが、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアン等は吸着材による処理が難しいのが現状である。

【0 0 0 3】

すなわち、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素は、茶畑やゴルフ場芝地等で用いられる肥料に含まれ、現在、大きな問題となっている地下水汚染の一因となっている。これは、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが、マイナス電荷を持ち、他の化学物質と結合して難溶性の塩にならないため、マイナスに荷電している土壤から最も溶脱しやすいためである。そして、上記問題の対策が必要であるが、例えば、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンを除去するための脱窒菌などを利用した微生物処理では嫌気条件が必要であるなどの制限があり、また、その他の方法も同様であり有効な対策は見出されていない。その上、最近では、硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が環境ホルモンである疑いまで出てきている。

【0 0 0 4】

また、フッ素は半導体、ガラス、メッキ工場などの排水に含まれており、工場排水中のフッ素はカルシウム化合物を添加しフッ化カルシウムとして除去する方法がとられているが、さらに活性アルミナやフッ素用の陰イオン交換樹脂による吸着塔の設置が必要でコストがかかっている。しかも、環境基準  $0.8 \text{ mg/L}$  以下にしようとすると、高価な専用の陰イオン交換樹脂が必要となる。その他、工場排水や地下水に含まれるヒ素やシアンなどの処理にも別途高価な陰イオン交換樹脂が必要である。

【0 0 0 5】

上述のように、硝酸イオンをはじめとする上記陰イオンを吸着する安価な材料は、現在のところなく、そのため、これらの陰イオンによる汚染は広まる傾向にあり、また、前記陰イオンに一度汚染されるとその修復には多大なコストが必要となる。

【特許文献 1】 特開平 1 0 - 1 6 5 8 2 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

そこで安価で環境にやさしい陰イオン吸着素材が求められている。活性炭とともに多孔質材料の代表である木炭は、調湿材や河川浄化、土壤改良材として広く普及しており、例えば排ガス中の塩素系ガスや硫黄酸化物などの除去にも利用されているが、これは活性炭と同様に多孔質炭素材料の内部の微細孔による吸着特性だけを利用しているに過ぎず、陰イオンの形態で存在する硝酸性窒素または亜硝酸性窒素、フッ素、ヒ素、シアンなどはほとんど吸着しない。

【0 0 0 7】

そこで、本発明者らは、鋭意研究の結果、植物からなる原料を炭化する前に、当該原料に予め金属塩化物を含む溶液、例えば  $\text{CaCl}_2$  を含む溶液を接触させて原料内に  $\text{CaCl}_2$  を導入しておき、その後、この  $\text{CaCl}_2$  を導入した原料を炭化すれば、これにより得られる炭化材料が優れた陰イオンの吸着性能を有することを知見するに至った。

【0 0 0 8】

この発明は上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、安価で環境にやさしく、陰イオン吸着性に優れた陰イオン吸着炭素材料およびその製造方法を提供することである。

る。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、この発明の陰イオン吸着炭素材料の製造方法は、植物からなる原料に金属塩化物を含む溶液を接触させた後炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させることを特徴としている（請求項1）。炭化物内に含有する金属塩化物の塩化物イオンが陰イオン交換能を発現するため、炭化物は陰イオン吸着炭素材料として機能するのである。なお、金属塩化物を含む溶液を前記植物からなる原料に接触させる方法としては、前記溶液の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記原料を前記溶液に浸漬させることが最も効率的である。

【0010】

上記陰イオン吸着炭素材料の製造方法に従って、前記植物からなる原料を、金属塩化物として  $\text{CaCl}_2$  を含む溶液に浸漬して、原料に  $\text{Ca}$  イオンと  $\text{Cl}$  イオンとを導入処理し、その後、この  $\text{CaCl}_2$  導入材を炭化して得られた  $\text{CaCl}_2$  導入炭には、優れた陰イオン吸着能が認められる。

【0011】

すなわち、例えば、図5（A）に示すように、原料としての木質チップ2を  $\text{CaCl}_2$  溶液3に浸漬して  $\text{CaCl}_2$  溶液3に接触させると、 $\text{CaCl}_2$  溶液3中の  $\text{Ca}$  イオンと  $\text{Cl}$  イオンが木質チップ2に導入され、同図（C）に示すように、 $\text{CaCl}_2$  導入チップ5が得られる。これは、同図（B）に示すように、木質チップ2中の組織、特に通道組織に  $\text{CaCl}_2$  溶液3が染み込むからである。なお、原料の前処理（接触処理）に用いる前記  $\text{CaCl}_2$  溶液3の濃度としては、 $\text{CaCl}_2$  0.1重量%～50重量%が好ましく、1重量%～20重量%がコスト的により好ましい。0.1重量%を下回ると高い陰イオン吸着能は発現されず、50重量%を越えても陰イオン吸着能は向上しない。

【0012】

続いて、前記  $\text{CaCl}_2$  導入チップ5を、図6（A）に示すように炭化すると、同図（C）に示すように炭素材料1が得られる。この炭化の過程では、 $\text{CaCl}_2$  導入チップ5中の有機物が熱で分解すると同時に、 $\text{Cl}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンが  $\text{CaCl}_2$  導入チップ5の微細孔壁表面に析出する。このとき、同図（B）に示すように、 $\text{Cl}$  イオンおよび  $\text{Ca}$  イオンは  $\text{CaCl}_2$  導入チップ5の微細孔壁表面に微細で高分散状態に析出し、多くの官能基を微細孔壁の隅々から引き出す。その結果、同図（C）に示すように、 $\text{Cl}$  イオンが、微細孔壁表面に引き出された多数の官能基に金属イオン（この場合  $\text{Ca}$  イオン）を介してまたは直接結合された状態になると考えられる。

【0013】

また、金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を炭化し、その炭化物内に前記金属塩化物を含有させるとしてもよい（請求項2）。すなわち、予め金属塩化物を含む溶液を接触させた植物からなる原料を用意すれば、これを炭化するだけで請求項1に係る発明と同様の陰イオン吸着炭素材料が得られる。

【0014】

なお、前記金属塩化物の含有量としては、炭化物内に結合される金属塩化物を灰分として2%～25%含有させることが望ましい（請求項3）。炭化物内に結合される金属化合物とは、炭化物内に単に付着している金属塩化物を除く金属塩化物であり、炭化物内に結合しているため、水や酸で洗い流した後に溶解せずに残留する金属塩化物をいう。2%を下回ると陰イオン吸着能が劣り、25%を上回っても陰イオン吸着能は向上しない傾向がある。

【0015】

さらに、請求項1～3に係る発明において、前記炭化物に水および／または酸を接触させることが好ましい（請求項4）。なお、水および／または酸を前記炭化物に接触させる方法としては、水および／または酸の滴下、塗布、吹付け、噴霧などが可能であるが、前記炭化物を水および／または酸に浸漬させることが最も効率的である。

## 【0016】

ここで、前記炭化物に水および／または酸を接触させることが好ましいことの理由は以下のように考えられる。すなわち、図5および図6に示したようにして得られた炭素材料( $\text{CaCl}_2$  炭) 1を、図7(A)に示すように、例えば塩酸13や硫酸等の酸に浸漬(接触)させると、炭素材料1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去される。しかも、酸として塩酸13を用いた場合は、前記炭素材料1の官能基と結合する $\text{Cl}^-$ イオンが新たに増加し、図7(B)から図7(C)に示す状態に変わり、これらのことから、製造した陰イオン吸着炭素材料の陰イオン吸着能が高まって好ましい。なお、前記炭化物に塩酸13等の酸ではなく水を接触させた場合にも、炭素材料1に付着していた余分な金属塩化物の結晶が除去され、陰イオン吸着能を高めることができる。

## 【0017】

なお、請求項1～4に係る発明における原料としては、植物体であれば何でもよいが、天然繊維や木質材料の1種以上からなり、かつ炭化物が微細孔を有するものが好ましく、例えば、間伐材、伐採木、廃木材等全ての木質材料や麻等の天然繊維を挙げることができる。特に、前記原料として、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を例えば50mm以下のサイズにチップ化した木質チップを用いるのが好ましい。さらに、前記木質チップの他に、竹、おが屑、籾殻、椰子、ビンロウジュ、ジュート、藁、ミカンやリンゴの皮、ミカンやリンゴの搾りかす等の農産廃棄物を用いてもよい。また、植物体の中で特に通道組織(道管、仮道管または師管)を有する部分が好ましい。

## 【0018】

そして、上記いずれの発明においても、前記原料の炭化温度は、 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ であることが好ましい(請求項5)。これは、炭化処理温度が $400^\circ\text{C}$ を下回ると微細孔が発達せず吸着材としての性能が劣り、前記温度が $1000^\circ\text{C}$ を超えると炭素化が進みすぎることにより吸着特性が得られないためである。なお、炭化処理温度としてより好ましくは $500^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ であり、最も好ましいのは約 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ である。

## 【0019】

具体的には、前記金属塩化物として $\text{CaCl}_2$  または $\text{BaCl}_2$  が挙げられる(請求項6)。

## 【0020】

そして、この発明の陰イオン吸着炭素材料は、請求項1～6のいずれかに記載の陰イオン吸着炭素材料の製造方法により製造してなることを特徴としている(請求項7)。

## 【0021】

また、この発明の陰イオン吸着炭素材料が、陰イオンを吸着した請求項7に記載の陰イオン吸着炭素材料から、吸着した陰イオンが除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンを前記除去した陰イオンに替えて結合させてなっている(請求項8)。ここで、この発明の陰イオン吸着炭素材料が吸着可能な陰イオンは、炭素材料の微細孔壁表面に予め結合させてある陰イオンとイオン交換が可能な陰イオンであり、当然、前記炭素材料の微細孔壁表面の官能基に予め金属イオンを介してまたは直接結合させてある陰イオン以外の陰イオンである。

## 【発明の効果】

## 【0022】

請求項1～7に係る発明では、陰イオン交換樹脂と同等あるいはそれ以上に優れた陰イオン吸着特性を持つ陰イオン吸着炭素材料が得られる。さらに、前記陰イオン吸着炭素材料は、植物からなる原料を主体としており、環境にやさしいものとなっている。

## 【0023】

また、請求項8に係る発明では、繰り返し再生使用することができる陰イオン吸着炭素材料が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

図1～図8は、この発明の一実施の形態を示す。図1は、この発明の一実施の形態に係

る陰イオン吸着炭素材料（以下、炭素材料という）1を製造する装置の一例を概略的に示すもので、この図において、2は原料植物で、この実施例では木質チップである。この木質チップ2は、例えば、吸水性の高い檜や杉等の針葉樹を50mm以下の適宜のサイズにチップ化したものである。

#### 【0025】

そして、前記木質チップ2は、適宜濃度の金属塩化物溶液（この実施の形態では $\text{CaCl}_2$ 溶液）3を収容した処理槽4に送られ、この処理槽4内において木質チップ2に対する金属塩化物（この実施の形態では $\text{CaCl}_2$ ）の導入処理が行われ、金属塩化物導入チップ5が形成される。なお、6は処理槽4内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽4内の液等を攪拌する際に用いられる。なおここで、金属塩化物溶液に対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を僅かに加えておくことが、陰イオン吸着能を向上させる上で好ましい。

#### 【0026】

上記のようにして得られた金属塩化物導入チップ5は、乾燥機7によって乾燥処理された後、炭化処理炉8に送られ、炭化処理される。なお、前記乾燥機7は、炭化処理炉8から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

#### 【0027】

前記炭化処理炉8の内部には、適宜の熱源9によって加熱される炭化炉本体10が収容されている。そして、金属塩化物導入チップ5は、導入部11を経て前記炭化炉本体10内に供給され、適宜の温度（後述する）および適宜の時間（後述する）の加熱により炭化され、炭素材料1として排出部12から炭化炉本体10外に排出される。

#### 【0028】

その後、前記炭素材料1は、水または $\text{HCl}$ 溶液（塩酸）13を収容した処理槽14に送られ、この処理槽14内において炭素材料1の水または $\text{HCl}$ 溶液13に対する接触（浸漬）処理が行われる。なお、15は処理槽14内に設けられる攪拌用羽根で、モータ（図示していない）によって回転駆動され、処理槽14内の液等を攪拌する際に用いられる。酸への接触処理を行った後に水への接触処理を行うこともあり、またその逆の手順で行ってもよい。

#### 【0029】

続いて、前記炭素材料1は、乾燥機16に送られ、乾燥処理された後、適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成される。なお、前記乾燥機16は、炭化処理炉8から排出される排熱を前記乾燥処理に利用するように構成されている。

#### 【0030】

なお、図2（A）には、長さが10mm程度のチップ状に形成された炭素材料1を示し、図2（B）には、前記チップ状の炭素材料1を適宜径の粒体（ペレット）1aに形成した例を示している。

#### 【0031】

次に、図1に示した装置を用いて、原料植物2から炭素材料1を得る手順の一例を、図1および図3を参照しながら詳細に説明する。まず、檜や杉等の針葉樹を10mm以下の適宜のサイズにチップ化した木質チップ2を用意する（ステップS1）。

#### 【0032】

続いて、前記木質チップ2を処理槽4内の1～20重量％に調整された $\text{CaCl}_2$ 溶液3内に例えば、3時間以上浸漬する。この木質チップ2の浸漬中に、攪拌羽根6を回転させることが好ましい。これによって、 $\text{CaCl}_2$ 溶液3が木質チップ2に染み込むことができ、木質チップ2に $\text{Ca}$ イオンおよび $\text{Cl}$ イオンが導入された金属塩化物導入チップ5が得られる（ステップS2）。

#### 【0033】

そして、前記金属塩化物導入チップ5は、乾燥機7に送られて乾燥処理される（ステップS3）。

#### 【0034】



その後、前記木質チップ2は、炭化処理炉8の炭化炉本体10に供給され、400℃～1000℃の温度範囲（この実施の形態では700℃）で1時間程度加熱され炭化処理される（ステップS4）。これによって、炭素材料1が得られる。

#### 【0035】

前記炭素材料1は、処理槽14に供給され、処理槽14内の0.01mol/L～11mol/L（例えば5mol/L）に調整されたHCl溶液13に浸漬処理される（ステップS5）。この場合、攪拌羽根15を回転させるのが好ましく、これによって、炭素材料1内に残留する余分な金属塩化物（ $\text{CaCl}_2$ ）の結晶を除去することができるとともに、塩化物イオンをさらに付加させることができ、所望の炭素材料1が得られる。

#### 【0036】

そして、前記浸漬処理後の炭素材料1は、一般的には乾燥機16において乾燥処理される（ステップS6）。この場合、炭素材料1をそのまま乾燥機16に送るようにしてもよいが、適宜のアルカリ溶液に浸漬するなどして中和処理したり、さらには、中和処理後に水洗いしてもよい。なお、炭素材料1を湿潤状態で使用するときには、乾燥処理をしないこともある。

#### 【0037】

そして、前記乾燥処理後の炭素材料1は、チップ状のまま使用することもできるが、この実施例では適宜の加工機を用いて適宜径の粒体（ペレット）1aやより細かな粉体1bに形成してある（ステップS7）。また、前記炭素材料1は、単体で使用される以外に、例えば、不織布に添着した状態で使用されることも考えられる。

#### 【0038】

なお、前記炭素材料1は、上記ステップS1からステップS7までが全て同一工場内で行われて製造されるものに限られない。例えば、他の工場等にて上記ステップS1～S7のうちのあるステップまで製造されている場合、途中のステップから始めて炭素材料1を製造すればよい。

#### 【0039】

前記炭素材料1は、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素を吸着するので、例えば、以下に示す三つの用途に利用することが考えられる。まず、炭素材料1は、図4（A）に示すように、水質浄化のために用いることができる。この場合、微生物担体としても機能する。また、炭素材料1は、図4（B）に示すように、畜産による汚染の防止のために用いることができる。具体的には、畜産糞尿堆積地や堆肥化設備近傍等糞尿の流出するおそれのある地域への適用が考えられる。さらに、炭素材料1は、図4（C）に示すように、農業用として過剰施肥汚染防止のために用いることができる。すなわち、過剰施肥により植物に利用されなかった窒素分を吸着させることができ、その後の炭素材料1を緩効性肥料として利用することもできる。また、特に火災が発生した場合には大量の窒素肥料、アミノ酸の散布など窒素汚染が激しく、そのような地域への適用も可能である。

#### 【0040】

また、炭素材料1は、フッ素を吸着するので、図4（D）に示すように、排水（廃水）処理のために用いることができる。具体的には、フッ酸による洗浄を行っている半導体工場、ガラス工場、メッキ工場等に設けられた最終処理設備への適用が考えられる。

#### 【0041】

なお、この発明は上記の実施の形態に限られず、種々に変形して実施することができる。例えば、上記実施の形態では、金属塩化物として、最も高性能な陰イオン吸着炭素材料が得られる $\text{CaCl}_2$ を挙げているが、 $\text{BaCl}_2$ や $\text{MnCl}_2$ 等でもよい。

#### 【0042】

また、上記実施の形態では、処理槽14内において炭素材料1のHCl溶液13に対する接触処理を行っているが、HCl溶液13に代えて水を用いてもよい。この場合、塩化物イオンの付加は行われず、炭素材料1内に残留する余分な金属塩化物の結晶を除去するのみとなる。

#### 【0043】

さらに、上記実施の形態では、金属塩化物導入チップ5を炭化処理炉8にて炭化処理して炭素材料1を得た後、処理槽14へと送っているが、処理槽14へと送らなくてもよい。この場合、前記炭素材料1を乾燥機16に送る必要がないので、炭素材料1の製造方法は、上記ステップS5, S6が省かれたものとなる。また、この場合、炭素材料1の製造方法としては、ステップS1～S4で終了してもよいし、その後ステップS7を行ってもよい。

#### 【0044】

次に、前記炭素材料1の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能を調べるために行った試験について説明する。硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験方法および試験結果について説明すると、以下の通りである。

#### 【0045】

まず、以下に示す計七つのサンプル(1)～(7)をそれぞれ200mgずつ2組用意した。すなわち、

- (1) 木質チップ2を700℃で1時間加熱し炭化させて得られた木炭
- (2) 木質チップ2を700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、1mol/LのFeCl<sub>3</sub>溶液に浸漬し水洗いして得られた塩化鉄木炭
- (3) 陰イオン交換樹脂
- (4) 木質チップ2を10重量%のBaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させて得られたBaCl<sub>2</sub>炭
- (5) 木質チップ2を10重量%のBaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理BaCl<sub>2</sub>炭
- (6) 木質チップ2を10重量%のCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させて得られたCaCl<sub>2</sub>炭
- (7) 木質チップ2を10重量%のCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭

の計七つのサンプルを2組用意した。なお、(4)～(7)のサンプルは上記炭素材料1に相当するものであり、(1)～(3)のサンプルは炭素材料1と比較するためのものである。

#### 【0046】

そして、一方の組の各サンプルを、硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の硝酸性窒素溶液50mL(第1標準液)に個別に投入し、また、他方の組の各サンプルを、亜硝酸性窒素の濃度が50mg/L(50ppm)の亜硝酸性窒素溶液50mL(第2標準液)に個別に投入した。その後、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、第1標準液中の硝酸性窒素の濃度および第2標準液中の亜硝酸性窒素の濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによる硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を計算した。

#### 【0047】

図9は、上記試験によって得られた各サンプルの硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能の比較結果を表す。なお、この図では、各サンプルの硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着量を一对の棒グラフで示しており、左側の棒グラフが硝酸性窒素吸着量、右側の棒グラフが亜硝酸性窒素吸着量を示している。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高い硝酸性窒素吸着能および亜硝酸性窒素吸着能を持つことがわかる。さらに、(4)のBaCl<sub>2</sub>炭と(5)のHCl処理BaCl<sub>2</sub>炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較し、また、(6)のCaCl<sub>2</sub>炭と(7)のHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭の硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着量を比較することにより、炭素材料1の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能をより高めるためには、炭素材料1をHCl溶液に浸漬する処理(HCl処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、HCl処理を行わなくても十分に高い硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能を持った炭素材料1が得られ、この場合には、HCl溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで炭素材料1を製造することができる。

## 【0048】

ここで、前記炭素材料1が例えば硝酸イオンを吸着するのは、図8(A)に示すように、炭素材料( $\text{CaCl}_2$ 炭)1を硝酸溶液17に浸漬すると、炭素材料1の表面の官能基に $\text{Ca}$ イオンを介してまたは直接結合された $\text{Cl}$ イオン(同図(B)参照)と硝酸溶液17中の $\text{NO}_3$ イオンが交換され(同図(C)参照)、 $\text{NO}_3$ イオンが炭素材料1に吸着される(同図(D)参照)からであると考えられる。

## 【0049】

また、図8(E)は、 $\text{NO}_3$ イオンを吸着して図8(D)に示す状態となった炭素材料1を、高濃度の塩化物溶液(例えば $\text{KCl}$ や $\text{NaCl}$ の金属塩化物溶液、または $\text{HCl}$ 溶液)に浸漬した後の状態を示す。すなわち、炭素材料1に吸着された $\text{NO}_3$ イオンは、塩化物溶液によって $\text{Cl}$ イオンと交換され、これにより炭素材料1が再生され、 $\text{NO}_3$ イオンなどの陰イオンを吸着可能な状態となる。すなわち、この発明の炭素材料1は、上記製造方法により常に新たに得られるものに限られず、前記製造方法により得られ、陰イオン(例えば $\text{NO}_3$ イオン)を吸着した炭素材料1から、吸着した陰イオン( $\text{NO}_3$ イオン)が除去されるとともに、次の吸着対象の陰イオン(例えば $\text{NO}_3$ イオン)とイオン交換が可能な陰イオン(この実施の形態では $\text{Cl}$ イオン)を前記除去した陰イオン( $\text{NO}_3$ イオン)に替えて結合させることによって得られたもの(すなわち再生されたもの)でもよい。また、上記塩化物溶液に代えて硫酸を用いた場合は、 $\text{NO}_3$ イオンは、上記 $\text{Cl}$ イオンに代えて $\text{SO}_4$ イオンとイオン交換されることとなる。

## 【0050】

次に、上記ステップS2において木質チップ2を浸漬する金属塩化物溶液( $\text{CaCl}_2$ 溶液)3の濃度が、製造後の炭素材料1の陰イオン吸着能に与える影響を調べるために行った試験について述べる。上記試験は、木質チップ2を $\text{CaCl}_2$ 溶液3に浸漬した後、 $700^\circ\text{C}$ で1時間の加熱により炭化し、水洗いして得た炭素材料1を、硝酸性窒素の濃度が $50\text{mg/L}$ ( $50\text{ppm}$ )の硝酸性窒素溶液 $50\text{mL}$ (標準液)に投入し、前記炭素材料1の硝酸性窒素の吸着能を調べたもので、前記 $\text{CaCl}_2$ 溶液3として、濃度が1重量%、3重量%、5重量%、7重量%、10重量%、12重量%、14重量%、17重量%、20重量%のものが用いられた。また、比較のために、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液3に浸漬した後、 $700^\circ\text{C}$ で1時間の加熱により炭化し、 $\text{HCl}$ 処理して得た炭素材料1の硝酸性窒素の吸着能についても調べた。上記試験の結果を図10に示す。

## 【0051】

図10に示す結果から明らかなように、炭素材料1の陰イオン吸着能は $\text{CaCl}_2$ 溶液の濃度に比例して高くなるわけではなく、コスト面等から考えれば、10重量%程度とすることが最も好ましいといえる。また、この図10に示す結果からも、炭素材料1の陰イオン吸着能をより高めるためには、炭素材料1を $\text{HCl}$ 処理したほうがよいことがわかる。

## 【0052】

次に、硝酸性窒素の吸着に使用された炭素材料1を $\text{KCl}$ (または $\text{NaCl}$ )溶液によって再生し、再生された炭素材料1の硝酸性窒素吸着能を調べるために行った再生試験について説明する。

## 【0053】

まず、炭素材料1として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液に浸漬した後 $700^\circ\text{C}$ で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{CaCl}_2$ 炭を $200\text{mg}$ 用意した。そして、この $\text{CaCl}_2$ 炭を、硝酸性窒素の濃度が $50\text{mg/L}$ ( $50\text{ppm}$ )の硝酸性窒素溶液 $50\text{mL}$ (標準液)に投入し、 $200\text{rpm}$ 、 $20^\circ\text{C}$ の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記 $\text{CaCl}_2$ 炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した(初回)。

## 【0054】

続いて、前記 $\text{CaCl}_2$ 炭を $1\text{mol/L}$ の $\text{KCl}$ (または $\text{NaCl}$ )溶液で洗浄し、

さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液（すなわち、硝酸性窒素の濃度が50mg/Lの硝酸性窒素溶液50mL）に再生したCaCl<sub>2</sub>炭を投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中の硝酸性窒素の濃度を測定し、前記CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量を計算した。そして、このCaCl<sub>2</sub>炭の再生から硝酸性窒素の吸着量の計算までの処理を計3回行った（再生一回目～三回目）。

#### 【0055】

上記再生試験の結果、すなわち、CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量は、

初回 … 9.5mg/g

再生一回目 … 9.0mg/g

再生二回目 … 9.1mg/g

再生三回目 … 8.8mg/g

であった。以上のことから、硝酸性窒素の吸着に使用した炭素材料1（CaCl<sub>2</sub>炭）は、濃いKCl（またはNaCl）溶液で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、硝酸性窒素を吸着したCaCl<sub>2</sub>炭をKCl（またはNaCl）溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、CaCl<sub>2</sub>炭から硝酸性窒素が除去され、この除去された硝酸性窒素に代わってCl<sup>-</sup>が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、炭素材料1（CaCl<sub>2</sub>炭）は、KCl（またはNaCl）溶液を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、硝酸性窒素の吸着に複数回使用することができることも確認された。なお、前記炭素材料1（CaCl<sub>2</sub>炭）を亜硝酸性窒素の吸着に使用した場合でも、再生する原理は同じである。

#### 【0056】

次に、炭素材料1として、木質チップ2を10重量%のCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/LのHCl溶液に浸漬処理して得られたHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を用い、このHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

#### 【0057】

上記再生試験の結果、すなわち、HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭による硝酸性窒素の吸着量は、

初回 … 11.0mg/g

再生一回目 … 11.0mg/g

再生二回目 … 10.8mg/g

再生三回目 … 10.8mg/g

であった。以上のことから、炭化後にHCl溶液に浸漬処理して得られる炭素材料1（HCl処理CaCl<sub>2</sub>炭）についても、硝酸性窒素の吸着に使用後、濃いKCl（またはNaCl）溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl溶液への浸漬処理によって向上したHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭の硝酸性窒素吸着能は、KCl（またはNaCl）溶液を用いた洗浄と水洗いとを行ってHCl処理CaCl<sub>2</sub>炭を繰り返し再生させても持続すること（向上したままであること）が確認された。

#### 【0058】

次に、前記炭素材料1のフッ化物イオンの吸着性能を調べるために行った試験について説明する。まず、この試験を行うために、上述した硝酸性窒素および亜硝酸性窒素の吸着性能の試験で用いた計七つのサンプル（1）～（7）をそれぞれ50mgずつ1組用意した。そして、各サンプルを、フッ化物イオン濃度が50mg/L（50ppm）の溶液50mL（標準液）に個別に投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、標準液中のフッ化物イオンの濃度をそれぞれ測定し、各サンプルによるフッ化物イオンの吸着量を計算した。

#### 【0059】

図11は、上記試験によって得られた各サンプルのフッ化物イオン吸着能の比較結果を表す。この図に示す結果から、本発明のサンプルはいずれも高いフッ化物イオン吸着能を

持つことがわかる。さらに、(4)の $\text{BaCl}_2$ 炭と(5)の $\text{HCl}$ 処理 $\text{BaCl}_2$ 炭のフッ化物イオンの吸着量を比較し、また、(6)の $\text{CaCl}_2$ 炭と(7)の $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 炭のフッ化物イオンの吸着量を比較することにより、炭素材料1のフッ化物イオン吸着能をより高めるためには、炭素材料1を $\text{HCl}$ 溶液に浸漬する処理( $\text{HCl}$ 処理)を行ったほうがよいことがわかる。しかし、 $\text{HCl}$ 処理を行わなくても十分に高いフッ化物イオン吸着能を持った炭素材料1が得られ、この場合には、 $\text{HCl}$ 溶液の接触処理を行わない分だけ低いコストで炭素材料1を製造することができる。

#### 【0060】

次に、フッ化物イオンの吸着に使用された炭素材料1を塩酸(または硫酸)によって再生し、再生された炭素材料1のフッ化物イオン吸着能を調べるために行った再生試験について説明する。

#### 【0061】

まず、炭素材料1として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させて得られた $\text{CaCl}_2$ 炭を200mg用意した。そして、この $\text{CaCl}_2$ 炭を、フッ化物イオンの濃度が50mg/L(50ppm)の溶液50mL(標準液)に投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記 $\text{CaCl}_2$ 炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した(初回)。

#### 【0062】

続いて、前記 $\text{CaCl}_2$ 炭を1mol/Lの塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いして再生した。その後、新たに用意した標準液(すなわち、フッ化物イオンの濃度が50mg/Lの溶液50mL)に再生した $\text{CaCl}_2$ 炭を投入し、200rpm、20℃の条件下で、10時間振とう後、前記標準液中のフッ化物イオンの濃度を測定し、前記 $\text{CaCl}_2$ 炭によるフッ化物イオンの吸着量を計算した。そして、この $\text{CaCl}_2$ 炭の再生からフッ化物イオンの吸着量の計算までの処理を計3回行った(再生一回目～三回目)。

#### 【0063】

上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{CaCl}_2$ 炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 … 22.5mg/g

再生一回目 … 22.4mg/g

再生二回目 … 21.7mg/g

再生三回目 … 21.9mg/g

であった。以上のことから、フッ化物イオンの吸着に使用した炭素材料1( $\text{CaCl}_2$ 炭)は、濃い塩酸(または硫酸)で洗浄しさらに水洗いすれば再生することが確認された。これは、フッ化物イオンを吸着した $\text{CaCl}_2$ 炭を塩酸(または硫酸)で洗浄し、さらに水洗いすることにより、 $\text{CaCl}_2$ 炭からフッ化物イオンが除去され、この除去されたフッ化物イオンに代わって $\text{Cl}^-$ (または $\text{SO}_4^{2-}$ )が官能基に結合されるためであると考えられる。また、上記再生試験の結果から、炭素材料1( $\text{CaCl}_2$ 炭)は、塩酸(または硫酸)を用いた洗浄と水洗いとを行うことにより再生させれば、フッ化物イオンの吸着に複数回使用することができることも確認された。

#### 【0064】

次に、炭素材料1として、木質チップ2を10重量%の $\text{CaCl}_2$ 溶液に浸漬した後700℃で1時間加熱し炭化させ、その後、5mol/Lの $\text{HCl}$ 溶液に浸漬処理して得られた $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 炭を用い、この $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 炭について上記と同様に再生試験を行った結果を示す。

#### 【0065】

上記再生試験の結果、すなわち、 $\text{HCl}$ 処理 $\text{CaCl}_2$ 炭によるフッ化物イオンの吸着量は、

初回 … 32.0mg/g

再生一回目 … 31.5mg/g

再生二回目 … 31.4mg/g

再生三回目…31. 2 mg/g  
であった。以上のことから、炭化後に HCl 溶液に浸漬処理して得られる炭素材料 1 (HCl 処理 CaCl<sub>2</sub> 炭) についても、フッ化物イオンの吸着に使用後、塩酸 (または硫酸) 溶液で洗浄し、さらに水洗いすることにより、再生することが確認された。また、HCl 溶液への浸漬処理によって向上した HCl 処理 CaCl<sub>2</sub> 炭のフッ化物イオン吸着能は、塩酸 (または硫酸) を用いた洗浄と水洗いとを行って HCl 処理 CaCl<sub>2</sub> 炭を繰り返し再生させても持続すること (向上したままであること) が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】この発明の一実施の形態に係る陰イオン吸着炭素材料を製造する装置の構成を概略的に示す説明図である。

【図2】(A)は、陰イオン吸着炭素材料の一例を示す図、(B)は、前記陰イオン吸着炭素材料の加工例を示す図である。

【図3】前記製造装置を用いて前記炭素材料を製造する工程の一例を示す図である。

【図4】(A)～(D)は、前記炭素材料の適用例を示す図である。

【図5】(A)～(C)は、図3におけるステップS2の工程の詳細を示す図である。

。

【図6】(A)～(C)は、図3におけるステップS4の工程の詳細を示す図である。

。

【図7】(A)～(C)は、図3におけるステップS5の工程の詳細を示す図である。

。

【図8】(A)～(D)は、上記実施形態における硝酸イオン吸着の詳細を示す図、(E)は、再生後の炭素材料を示す図である。

【図9】前記炭素材料および比較材料の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の吸着量の比較結果を示すグラフである。

【図10】ステップS2における CaCl<sub>2</sub> 溶液の濃度を変えて作成された炭素材料および HCl 処理して得られた炭素材料の硝酸性窒素の各吸着量を示すグラフである。

。

【図11】前記炭素材料および比較材料のフッ化物イオンの吸着量の比較結果を示すグラフである。

【符号の説明】

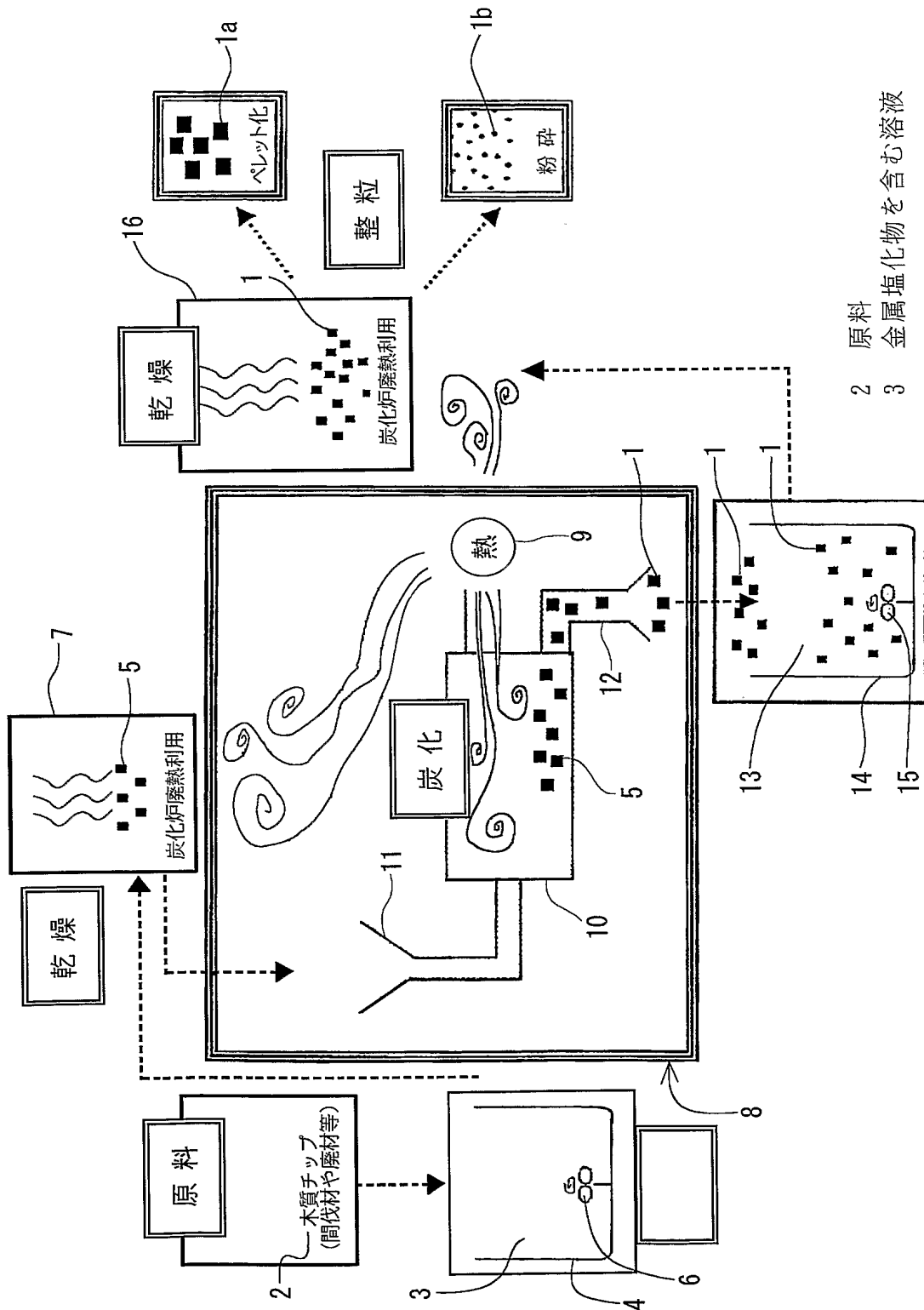
【0067】

2 原料

3 金属塩化物を含む溶液

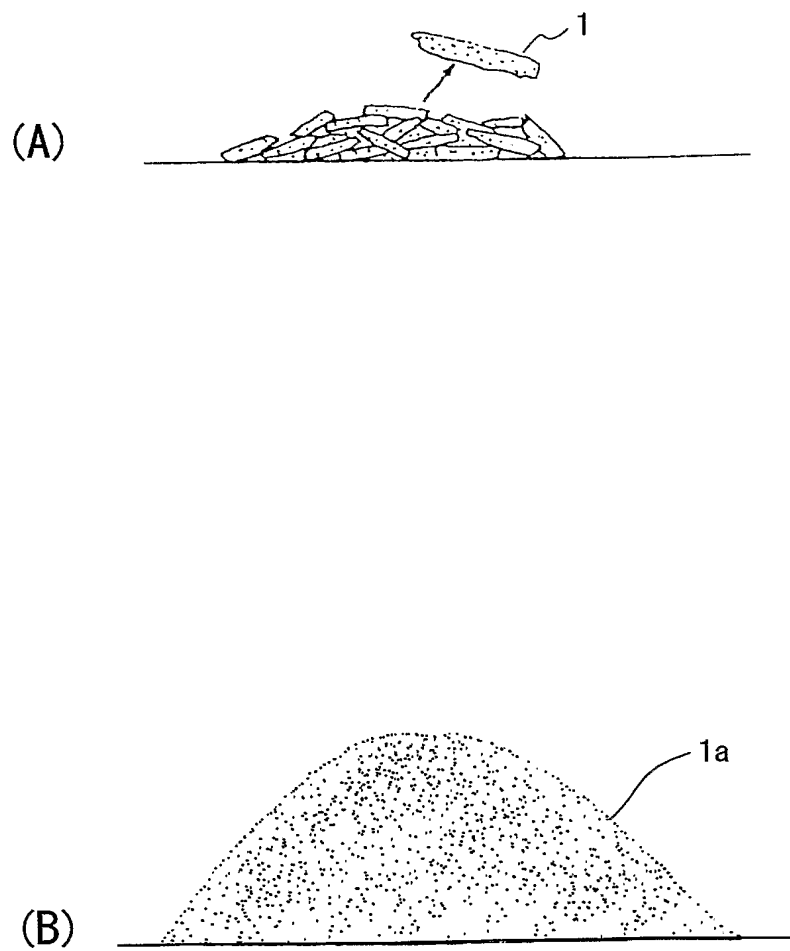
【書類名】 図面

【図 1】



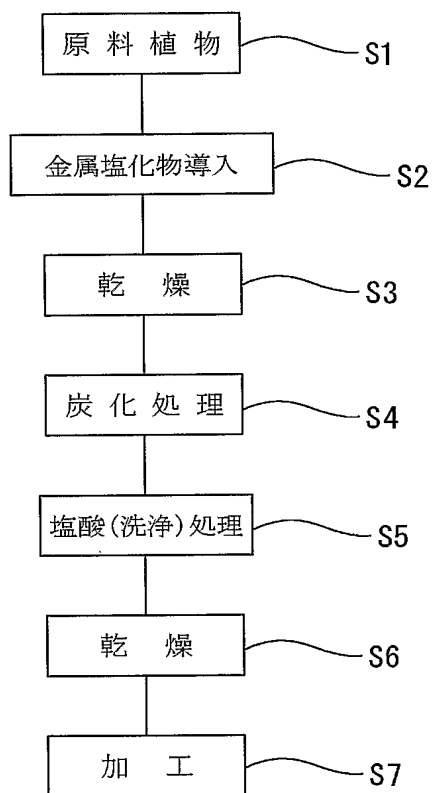
2 原料  
3 金属塩化物を含む溶液

【図 2】

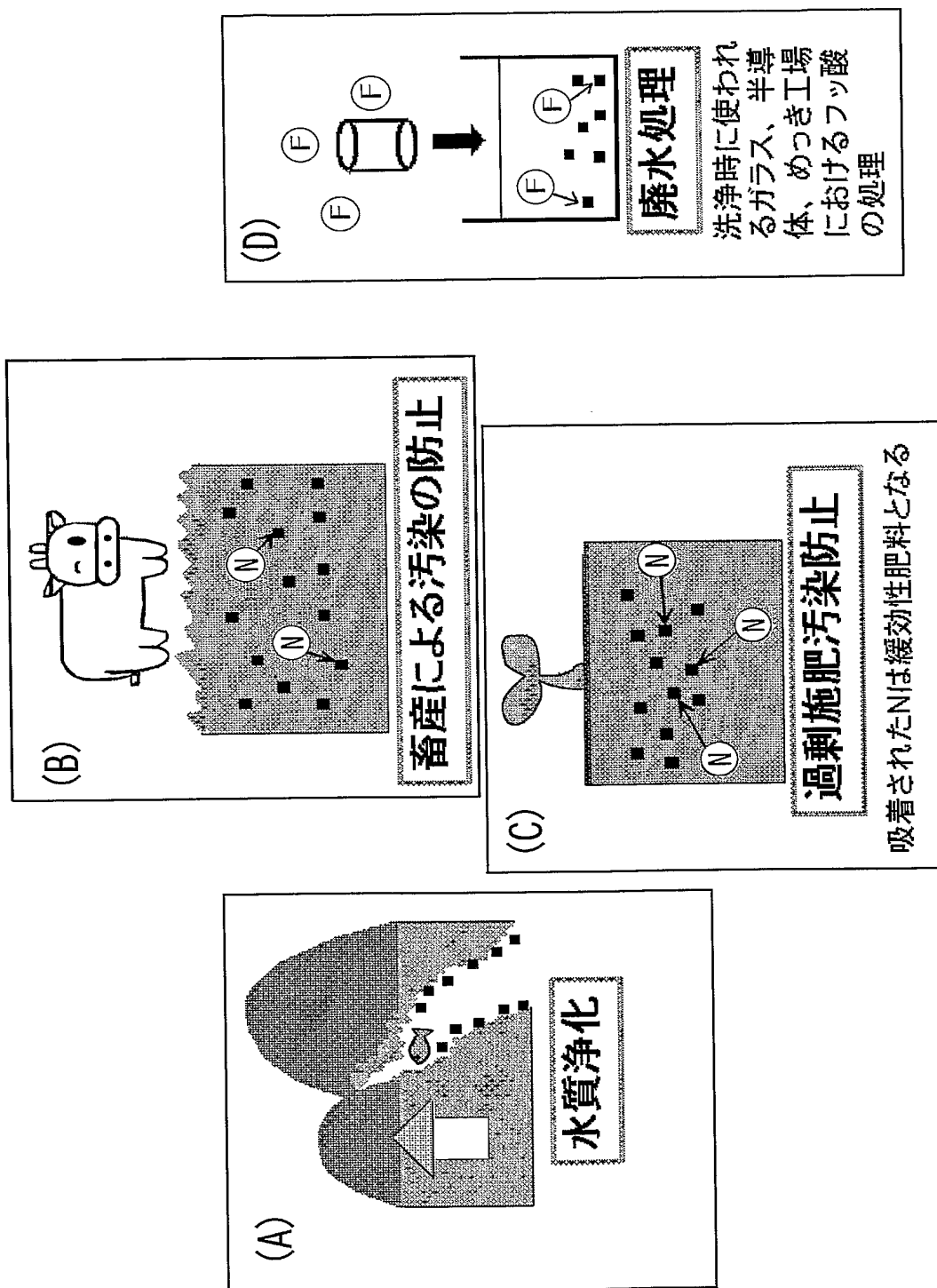




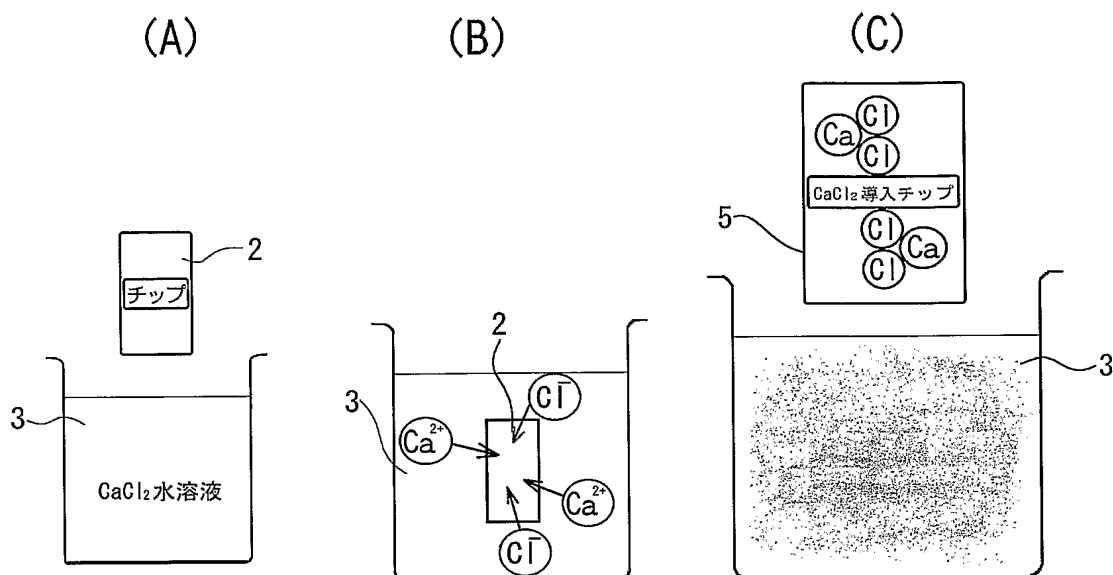
【図 3】



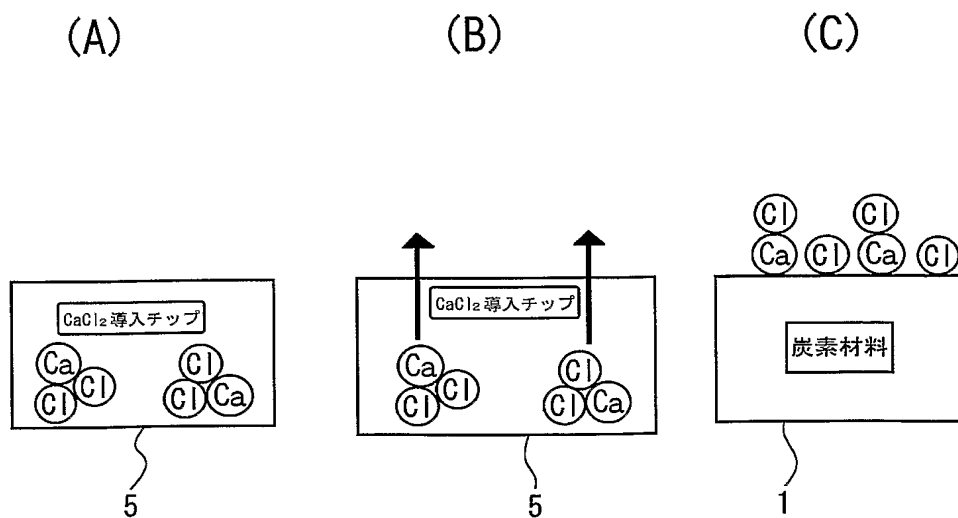
【図 4】



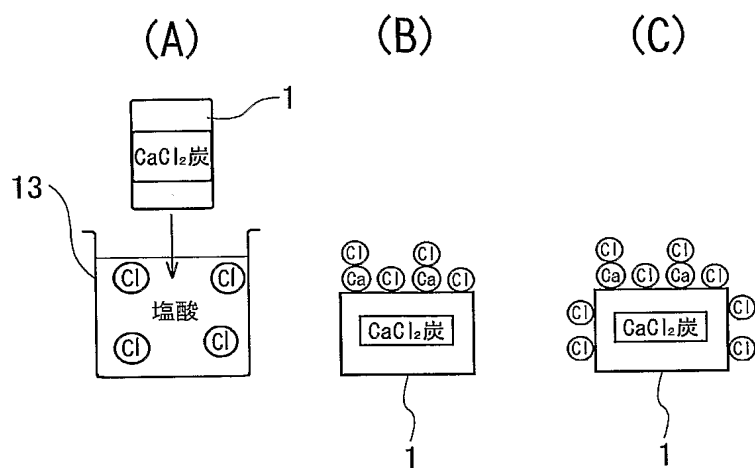
【図 5】



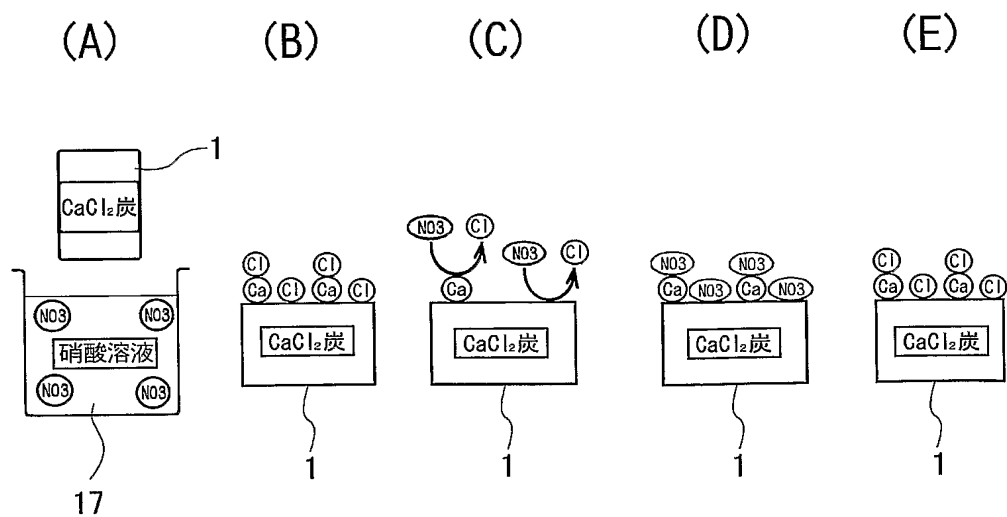
【図 6】



【図 7】

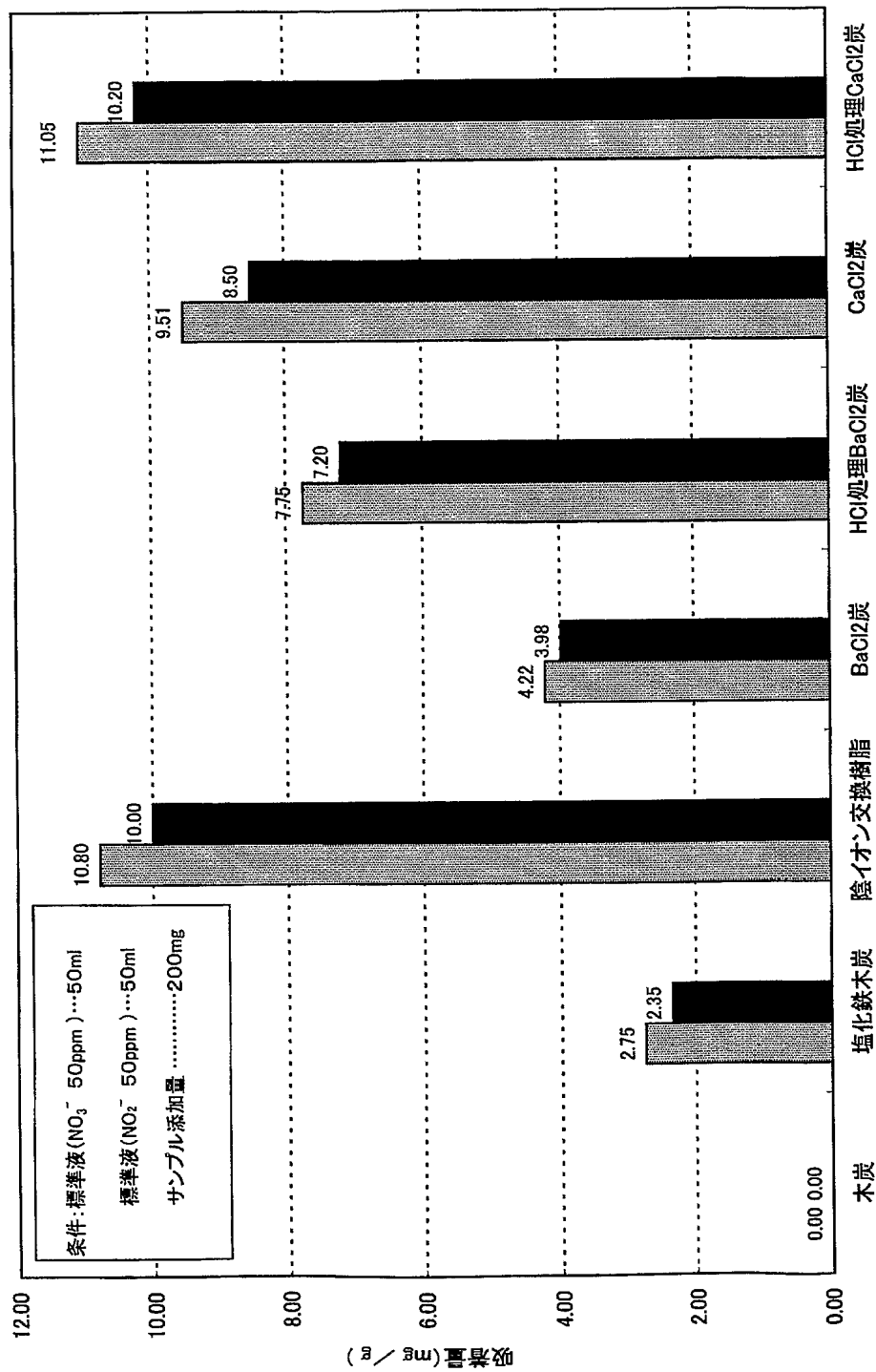


【図 8】

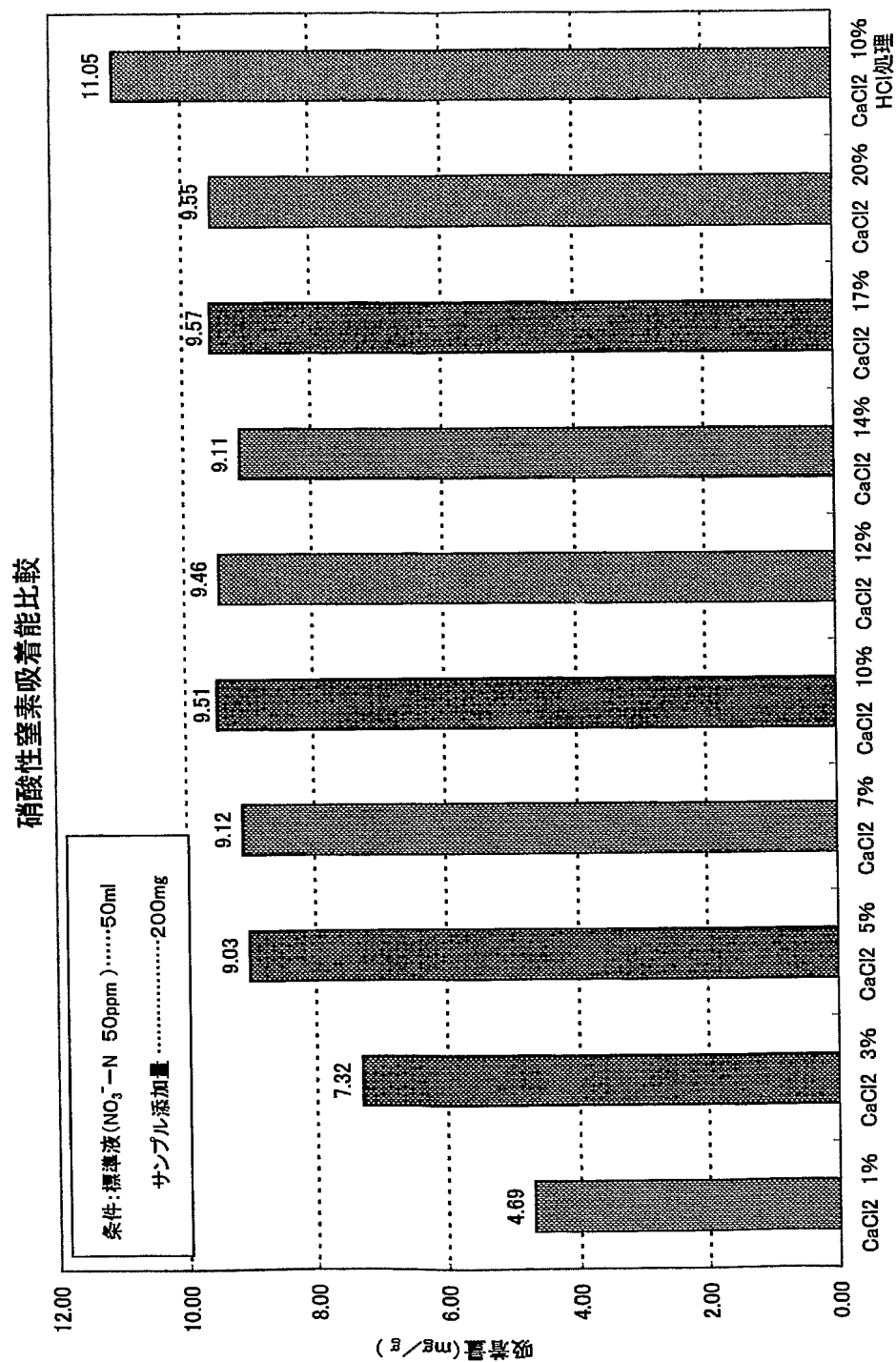


【図 9】

硝酸性窒素・亜硝酸性窒素吸着能比較

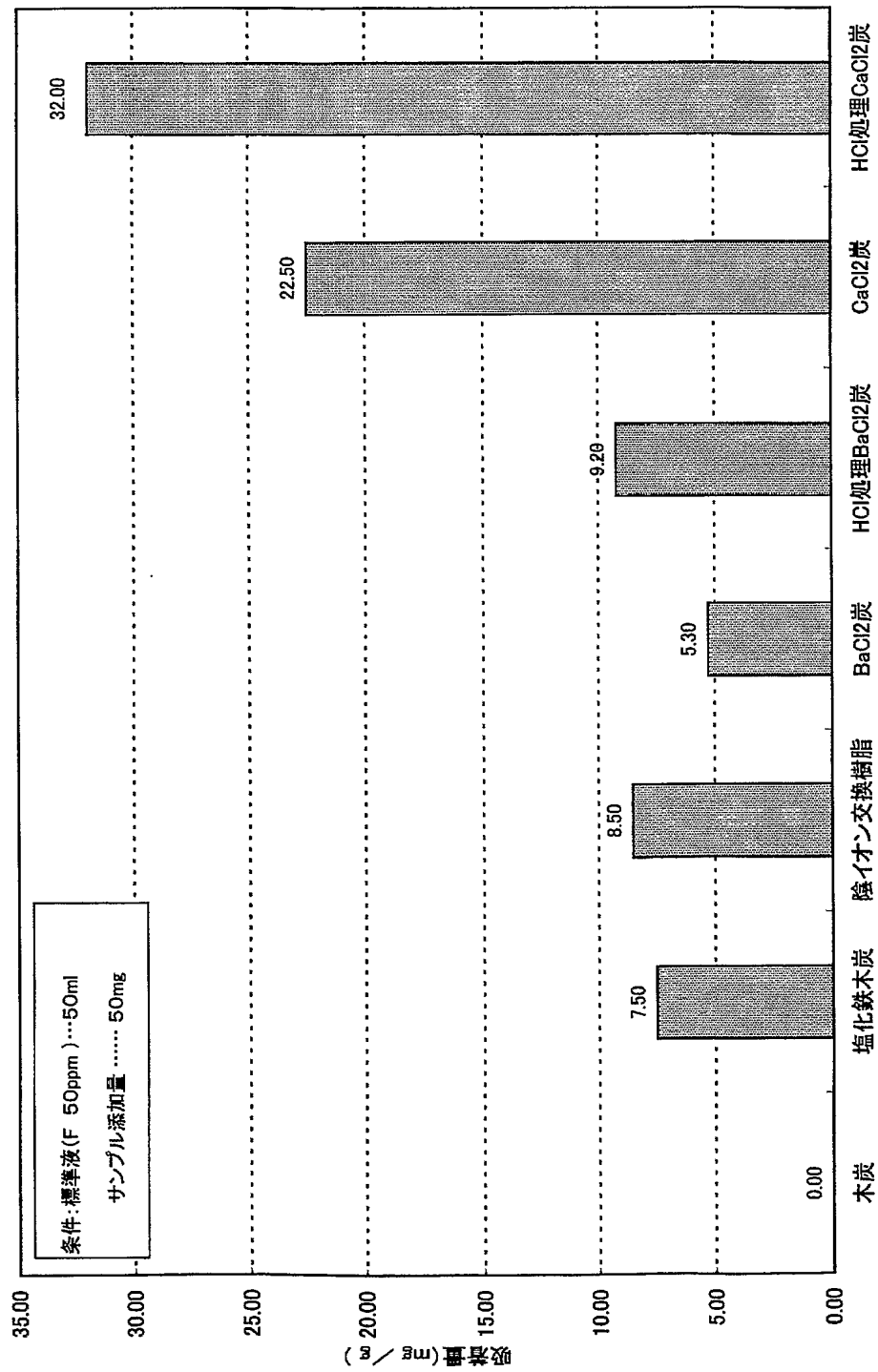


【図 10】



【図 11】

フッ化物イオン吸着能比較



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価で環境にやさしく、陰イオン吸着性に優れた陰イオン吸着炭素材料およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 植物からなる原料 2 に金属塩化物を含む溶液 3 を接触させた後炭化し、その炭化物内に前記金属化合物を含有させる。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 9 4 4 3 2
受付番号	5 0 4 0 1 1 0 5 6 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 7 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 6月30日

特願 2 0 0 4 - 1 9 4 4 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 3 1 4 3 1 ]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 5 月 1 5 日
[変更理由]	住所変更
住 所	岡山県津山市高尾 5 7 3 番地の 1
氏 名	日本植生株式会社